

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公表

## ⑫ 公表特許公報(A)

昭62-501711

⑬ 公表 昭和62年(1987)7月9日

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

A 61 K 7/48  
7/00  
7/066971-4C  
7306-4C  
7306-4C※

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(2)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 アルキルーヒドロキシロビル置換基を持つキトサン誘導体を主成分とする化粧品、新規キトサン誘導体並びにその製造法

⑯ 特 願 昭61-501060

⑰ 出 願 昭61(1986)1月30日

⑱ 翻訳文提出日 昭61(1986)9月27日

⑲ 国際出願 PCT/EP86/00041

⑳ 国際公開番号 WO86/04590

㉑ 国際公開日 昭61(1986)8月14日

優先権主張 ㉒ 1985年2月7日 ㉓ 西ドイツ(DE) ㉔ P3504095.5

㉕ 発 明 者 ラング, ギュンター

ドイツ連邦共和国、デー-6107 ラインハイム 5、アウフ デア  
ローテン エルデ 10 ベー

㉖ 発 明 者 マレシユ, ゲルハルト

ドイツ連邦共和国、デー-6100 ダルムシュタット、ヘルゲスシュ  
トラーセ 19㉗ 出 願 人 ウエラ アクチエンゲゼルシャ  
フトドイツ連邦共和国、デー-6100 ダルムシュタット、ベルリーネル  
アレー 65

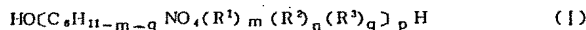
㉘ 代 理 人 弁理士 新実 健郎 外1名

㉙ 指 定 国 J P, U S

最終頁に続く

## 請 求 の 範 囲

1 適当な化粧品ベース中にキトサンから誘導される、下記一般式 I であらわされる高分子量重合化合物あるいはその無機酸塩ないしは有機酸塩を含有することを特徴とする毛髪ないしは皮膚処理用化粧品。



(ここで m は 0 ないし 0.6 の任意の数値を、n は 0.5 ないし 1.0 の任意の数値を、q は 0.5 ないし 4 の任意の数値を、p は 50 ないし 5000 の整数を、R<sup>1</sup> はアセチル基を、R<sup>2</sup> は  $\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ 、あるいは  $\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$  なる二価の基を、  
 $\begin{array}{c} \text{O-} \\ | \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \end{array}$

R<sup>3</sup> は炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖あるいは分枝鎖アルキル基をあらわす。)

2 一般式 I において n が 1 ないし 3 の数値であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の化粧品。

3 一般式 I において q が 1 ないし 3.6 の数値であることを特徴とする請求の範囲の第 1 項および第 2 項に記載の化粧品。

4 一般式 I であらわされる重合化合物を 0.05 ないし 1.0 重量%含有することを特徴とする請求の範囲の第 1 項ないし第 3 項に記載の化粧品。

5 化粧品ベースが水、アルコールあるいは水-アルコール混合溶液、クリーム、ゲルあるいは乳化液であることを特徴とする請求の範囲の第 1 項ないし第 4 項に記載の化粧品。

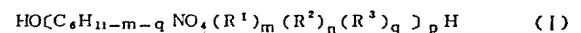
6 化粧品ベースがエタノールやイソプロパノールなどの低分子量アルコールのアルコール溶液あるいはアルコール-水混合溶液であり、pH 値が 6 ないし 8 であり、理髪用セツト剤として提供されることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 5 項に記載の化粧品。

7 化粧品ベースがアルコール溶液ないしは水-アルコール混合溶液であり、圧搾下に液化する噴射ガスと混合され、圧力容器に充填され、エロゾルヘヤースプレーの形態で提供されることを特徴とする請求の範囲の第 1 項ないし第 6 項に記載の化粧品。

8 補助的の公知のフィルム形成性合成あるいは天然化粧品用ポリマーを含有することを特徴とする請求の範囲の第 1 項ないし第 7 項に記載の化粧品。

9 化粧品ベースが水溶液、アルコール溶液、水-アルコール混合溶液、ゲルあるいは乳化液であり、補助的に染料を含有し、染色セツト剤ないしは調色セツト剤として提供されることを特徴とする請求の範囲の第 1 項ないし第 7 項に記載の化粧品。

10 キトサンから誘導される、下記一般式 I であらわされる高分子量重合化合物あるいはその有機酸塩あるいは無機酸塩。



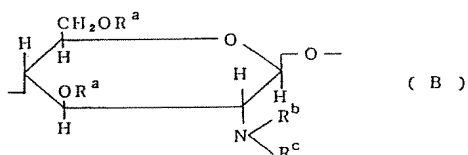
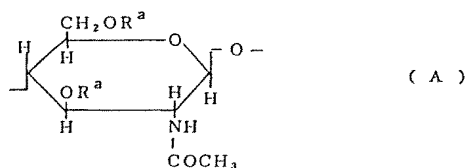
(ここで m は 0 ないし 0.6 の任意の数値を、n は 0.5 ないし 1.0 の任意の数値を、q は 0.5 ないし 4.0 の任意の数値を、p は 50 ないし 5000 の整数を、R<sup>1</sup> はアセチル基

を、 $R^2$  は  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 、あるいは  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$

なる二価の基を、 $R^3$  は炭素原子数1ないし6の直鎖あるいは分枝鎖アルキル基をあらわす。) )

11 一般式Iにおいてnが1ないし3の数値をあらわし、qが1ないし3.6の数値をあらわし、極限粘度が1.4ないし4.4 ml/gであることを特徴とする請求の範囲の第10項に記載の化合物。

12 下記一般式Aであらわされる単位4ないし50モル%、下記一般式Bであらわされる単位40ないし96モル%、および下記一般式Cであらわされる単位0ないし10モル%によつて構成されていることを特徴とする請求の範囲の第10項に記載の化合物。



#### 明 細 書

アルキル-ヒドロキシプロピル置換基を持つキトサン誘導体を主成分とする化粧品、新規キトサン誘導体並びにその製造法

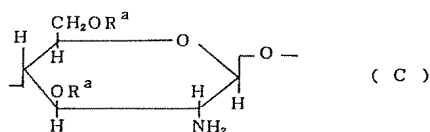
本発明は適当な化粧品用ベース中に、キトサンから誘導される新規高分子化合物を含有する頭髮ないしは皮膚処理用化粧品、特に整髪料、に関する。

さらに本発明は新規キトサン誘導体並びにその製造法に関する。

今日市販されている整髪料には通常、たとえばポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンと酢酸ビニルのコポリマー、酢酸ビニルと他のモノマーのターポリマー、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートおよびこれらと他のモノマーのコポリマーなどの、必要に応じて洗い流すことのできる、合成樹脂が含有されている。

しかし上述のポリマーは、ヘヤスプレー調剤剤中に使用した場合、種々の難点を示す。たとえば多くの場合、頭髮に付与された樹脂膜中には溶剤が残存するために、相当に長い乾燥時間が必要である。あるいは、ヘヤスプレーを塗布した直後は毛髪はべたべたかつつく。

さらにこれらのポリマーのほとんどが整髪表面に強力な網状構造を形成する(いわゆるヘルメット形成)ために、



(ここで各単位は静的分極においてあらわされており、 $R^a$  はHあるいは $C_1$ ないし $C_6$ のアルキル基をあらわし、 $R^b$  はHあるいは  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_x R^a$  をあらわし、xは1ない

し5の整数をあらわし、 $R^c$  は  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_x R^a$  をあらわす。

ただし、一般式AあるいはBにおいては置換基 $R^a$ の少なくとも一つは $C_1$ ないし $C_6$ のアルキル基である。)

13 キチンを50ないし90%脱アセチル化することによつて得られるキトサンを第一反応工程において有機分散剤の存在下に20℃ないし120℃の温度においてプロピレンオキシドで置換し、これによつて得られるヒドロキシプロピルキトサンを第二反応工程においてアルカリ系中40℃ないし120℃の反応温度においてハロゲン化アルキルで置換することを特徴とする請求の範囲の第10項ないし第12項に記載の化合物の製造方法。

毛髪の外観が不自然となり、また、手触りもごわごわしたものとなる。

さらに上述のポリマーは、ほとんどの場合、使用後毛髪のブラッシング性を著しくそこなり上に、静電気を強く帯びるために非常に整髪しにくくなる。

近年、生態学上の理由からハロゲン含有噴射ガスに代つてだんだんハロゲンを含有しない噴射ガスが用いられるようになってきている。しかし、これに対しては上述のポリマーのほとんどが不適合であることが確認されている。すなわち、上述のポリマーは保存中に沈殿するために、スプレーとして使用することができなくなる。

上に述べたような難点を回避するために、この種の化粧品に対してキトサン、すなわちキチンの脱アセチル化によつて得られるポリグルコサミンの水溶性塩を使用する試みがすでになされている。これに関しては、自社のヨーロッパ特許明細書0002506およびドイツ特許明細書2627419を参照のこと。

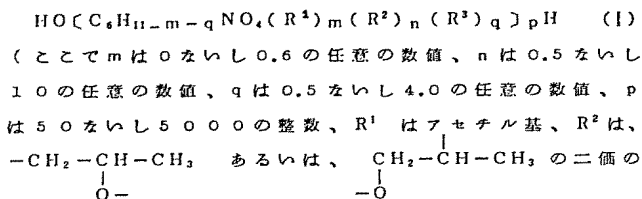
しかし、キトサンは、非水性調剤剤においては、特に有機溶剤を媒体とする非水性エロゾルヘヤスプレーにおいては、不溶であるために使用することができない。さらにキトサンは、中性ないしはアルカリ性水溶液には不溶であるために、たとえばアルカリ性のパーマメント加工剤や染毛剤には使用することができないという難点がある。

有機溶剤に可溶のキトサン誘導体については文献に二、三記載されているだけである(たとえばフジイ、他、Ca-

rbohydr. Res. 83. 389~393頁(1980)。

ところが、ここにキトサンを混合エーテル誘導体中において前後二段階あるいは同時アルキル化することによつてキトサンに対して興味深い特性を付与し得ることが見出された。

すなわちN-ヒドロキシプロピル化およびそれに続くO-アルキル化によつて天然ポリマーは変性され、酸性領域において良好な水溶性を示すようになると共に、有機溶剤に対しても良好な溶解性を示すようになる。これに従つて本発明は上記の方法によつてキトサンから誘導される、下記一般式(1)であらわされる新規高分子化合物およびその有機酸塩あるいは無機酸塩を対象とする。



基、および $\text{R}^3$  は炭素原子数1ないし6個の直鎖ないしは分枝鎖アルキル基をあらわしている。)

ここで一般式1のかぎカッコ内は置換グルコースアミンモノマーの繰返し単位をあらわしている。

一般式1において、nおよびqはそれぞれn=1ないし3およびq=1ないし3.6であることが望ましい。他方、キトサン誘導体の極限粘度数は1.4ないし4.4 ml/gの範

サンを二段階反応においてまずプロピレンオキサイドで、次いでハロゲン化アルキルで、あるいは同時反応において、ただし異なる二つの反応温度において、両アルキル化剤で置換することによつて得られる。

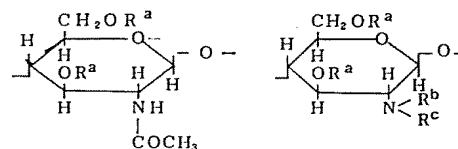
一般式1であらわされる化合物は、50ないし96%脱アセチル化したキチンから成るキトサンを第一反応工程において有機分散剤の存在下20℃ないし120℃の温度において、望ましくは80℃ないし100℃において、プロピレンオキサイドで置換し、得られたヒドロキシプロピルキトサンを第二反応工程においてアルコール媒体中40℃ないし120℃の温度において、望ましくは60℃ないし90℃において、ハロゲン化アルキルで置換するということの特徴とする方法によつて非常に良好に製造することができる。

アルキル化剤に対するキトサンのモル割合は1:3ないし1:15の範囲で任意に選ばれる。

キトサンの両アルキル化剤による同時置換は次のように行なうことができる。すなわち、反応混合物をまずオートクレーブ中において20℃ないし120℃の温度において3~60時間、望ましくは20ないし40℃で12~48時間攪拌する。この反応条件下においては優先的にN-ヒドロキシプロピル化が進行する。次いで、反応混合物を40~120℃において3~60時間、望ましくは60~90℃において6~24時間、さらに攪拌する。この場合はO-アルキル化が進む。

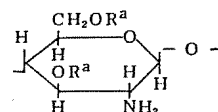
図にあることが望ましい。

上記一般式であらわされるキトサン誘導体の中でも、特に下記一般式Aであらわされる単位を4ないし50モル%、下記一般式Bであらわされる単位を40ないし96モル%、および下記一般式Cであらわされる単位を0ないし10モル%含有する化合物が望ましい。



(A)

(B)



(C)

(ここで $\text{R}^a$  はHあるいは $\text{C}_{1-6}$ のアルカ基、 $\text{R}^b$  はH

あるいは  $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_x -\text{R}^a$   $x=1$ ないし5の整

数、および $\text{R}^c$  は  $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_x -\text{R}^a$  をあらわす。

ただし、一般式AおよびBにおいて置換基 $\text{R}^a$ の少なくとも一つは $\text{C}_{1-6}$ のアルキル基である。)

一般式1であらわされるアルキル-ヒドロキシプロピル置換基を有するキトサン誘導体は、本発明に従つて、キト

分散剤としては、両製造方法共に第一反応工程の反応温度が20℃ないし40℃である場合には、アルキル化剤として用いられるハロゲン化アルキルを過剰に用いることで十分である。高い反応温度を採用する場合には、たとえばエタノール、イソプロパノール、ジオキサン、アセトンおよびトルエンなどの、有機の分散剤を追加使用する。

ハロゲン化アルキルとしては炭素原子数1ないし6の直鎖ないしは分枝鎖アルカンの塩化物あるいは臭化物が用いられる。

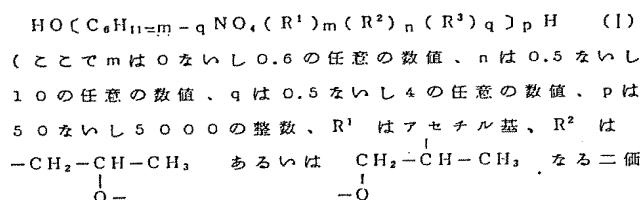
反応混合物に対し、過剰のプロピレンオキサイドを除去した後ヒドロシアルキル化中間物を濃縮することによつて有機溶剤から分離するか、あるいはアルカリ系におけるアルキル化過剰後過剰のアルカリを中和し、反応混合物を濃縮し、蒸留水に注ぎ入れることによつて一般式1であらわされるキトサン誘導体を沈降させるという処置を行なう。

一般式1であらわされる本発明によるアルキル-ヒドロキシプロピル置換キトサンの塩は、たとえば一般式1であらわされるキトサン誘導体のアミノ基を酸で中和することによつて得ることができる。本発明においては、これらの塩のうち、水溶性塩だけを採用する。適当な塩として、たとえば塩酸、蟻酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、マロン酸、クエン酸、およびアジピン酸との塩が挙げられる。

不可避免的に残存モノマーを含有する合成ポリマーと違つて、ここに記載のキトサン誘導体は生理学上危険がなく、生物学的に分解可能であり、接着剤およびラッカー中に、

あるいは薬物および化粧品中に、さらには膜あるいはフィルム製造に対して、高置換度で有機溶剤に対して可溶の非イオン性セルロースエーテルと同じように使用することができる。さらにこれを製造するのに必要な原料キチンは甲殻類ないしは低級植物の構成成分として地球上に多量に存在するので、このような原料を使用することは環境保護の面からもまた経済的な面からも意義あるものと思われる。

ここに記載のキトサン誘導体を用いることによつて非常にすぐれた特性を有する頭髮ないしは皮膚処理用化粧品を製造することができる。すなわち、これは適当な化粧品用ベース中にキトサンから誘導された下記一般式 I であらわされる高分子化合物ないしはその有機酸塩あるいは無機酸塩を含有することを特徴とする。



の基、および  $\text{R}^3$  は炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖あるいは分枝鎖アルキル基をあらわす。)

本発明による一般式 I であらわされるキトサン誘導体を含有する化粧品は皮膚および／あるいは頭髮処理用化粧品として非常に有用である。たとえばこれは皮膚および／あるいは頭髮洗浄剤、トニックシャンプー、整髪クリーム、整

泡安定剤、ふけ抑制剤、還元剤および噴射剤、を含有する。

本発明による化粧品は pH 値が 2 ないし 11 の範囲内にあることが望ましく、水性、アルコール性あるいは水-アルコール性調合剤として、たとえば炭素原子数 1 ないし 4 のアルコールを用いて、溶液、クリーム、ゲル、分散液あるいは乳化液として提供することができる。さらに本発明による化粧品はアルコールあるいは水-アルコール溶液の形態において霧吹器ないしは他の適当な噴霧装置を用いて、あるいは圧搾下に液化される噴射剤と混合して圧力容器内に充填し、エロゾルヘヤスプレーとして、噴霧することもできる。

本発明による化粧品が液状の、たとえば整髪料あるいはヘヤスプレーのような、理髪用セット剤である場合、これは通常アルコールないしは水-アルコール溶液として提供され、もちろん一般式 I であらわされるキトサン誘導体を含有することを特徴とする。この場合キトサン誘導体は単独でフィルム形成性樹脂あるいは強化樹脂として使用することができる。しかし本発明によるヘアセット剤においては補助的に公知のフィルム形成性天然ポリマーあるいは合成ポリマーを併用することもできる。天然ポリマーとしてはたとえばセラック、アングイン酸塩、ゼラチン、ベクチンおよびセルロース誘導体が挙げられる。合成ポリマーとしてはたとえばポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸あるいはメタアクリル酸のポリマー、アクリル酸あるいはメタアクリル酸とアミノアルコールから成るエステ

髪ローション、理髪時のセット剤、化粧水、ドライヤーローション、頭髮保護剤、ふけ抑制剤、パーマメント加工剤、染毛剤、頭髮脱色剤、染毛時の前処理剤あるいは後処理剤として、さらに皮膚治療用、保護用あるいは洗浄用化粧品として、たとえば化粧水、ひげそり用化粧水、保湿クリーム、コールドクリーム、ボディローション、日焼け防止剤として、あるいはメイキアップ調合品、たとえばファンデーションクリームや口紅として提供することができる。

ここに記載の化粧品における一般式 I であらわされる新規キトサン誘導体の含有量は合目的的に 0.05 ないし 10 重量%、望ましくは 0.1 ないし 6.0 重量%、である。

本発明においては特に一般式 I であらわされるキトサン誘導体をアルコール溶液あるいは水-アルコール溶液の形態で含有する理髪用セット剤が有用である。この場合キトサン誘導体は塩の形態でないことが望ましい。理髪用セット剤においてはキトサン誘導体は 0.5 ないし 5 重量%含有されていることが望ましい。

本発明による化粧品は一般式 I であらわされる新規キトサン誘導体のほかに、皮膚および頭髮処理剤において通常用いられる化粧品ベース用構成成分、特にアニオン系、カチオン系、両性、双性イオン系あるいは非イオン系界面活性剤、起泡剤、安定剤、保存料、顔料、増粘剤、乳化剤、緩衝剤、染料、香油、公知の化粧品用ポリマー、たとえばアニオン系、非イオン系、カチオン系あるいは両性ポリマー、天然物質、化粧品用油、脂肪族アルコール、ワックス、

ルの塩基性ポリマー並びにこれらの塩基性ポリマーの塩ないしは四級化物などのポリアクリル化合物、ポリアクリロニトリル、およびこれらの化合物のコポリマーあるいはターポリマー、たとえばポリビニルピロリドン-酢酸ビニルを使用することができる。この場合の配合剤の pH 値は 6 ないし 8 である。このような理髪用セット剤は通常フィルム形成性ポリマーを合計約 0.05 ないし 3.0 重量%含有する。一般式 I であらわされる第四級キトサン誘導体と共に他のフィルム形成性ポリマーを使用する場合には、それに応じて第四級キトサン誘導体の量を削減する。

溶媒としては、エタノールやイソプロパノールのようなアルコールのほか、アセトンなどのケトン類、ジクロルメタンなどのハロゲン化炭化水素、その他の炭化水素および低級シリコンオイルが挙げられる。

本発明による新規キトサン誘導体は、塩の形態でない場合には、有機溶剤によく溶けるので、無水形態のヘアセット剤にも利用することができる。

理髪用セット剤を圧力容器から噴霧するという方式のエロゾル調合剤として提供する場合、これは約 10 ないし 60 重量%の噴射剤を含有する。噴霧剤としては  $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CHCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CHClF}_2$  および  $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$  などの塩素化フッ素化アルカン、 $n$ -ブタンおよび  $n$ -プロパンなどの易揮発性炭化水素、さらにジメチルエーテル、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  および  $\text{CCl}_3-\text{CH}_3$  を使用することができる。

ここに記載の理髪用セット剤はさらにこのようなセット剤に対して一般的に用いられる添加剤、たとえばシリコンオイルなどの調節剤、ミリスチン酸イソプロピル、フタル酸ジエチルエステルおよびステアリン酸ジエチルなどの軟化剤、並びにブラッシング性改良剤を含有している。

本発明による理髪用セット剤は、必要に応じてこれに染料を添加することによつて、同時に毛髪を染色あるいは調色することができる。このような調合剤は染色セット剤あるいは調色セット剤として市販されている。これらはセット剤のほかに公知の染料、たとえば芳香族ニトロ染料（たとえば1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン）、アゾ染料（たとえばC.I.アシッド・ブラウン4）、アンスラキノン染料（たとえばC.I.デイスパース・バイオレット4）およびトリフェニルメタン染料（たとえばC.I.ベシック・バイオレット1）を含有する。この場合上記の染料は置換基の性質に応じて酸性、非イオン性あるいは塩基性を示す。調合剤中における染料濃度は通常約0.01ないし2.0重量%である。

本発明による化粧品はこれらの他さらに噴射剤を含まないヘアーセット剤として提供することができる。この場合液状で提供され、整髪前あるいはドライヤーをかける前に頭髮に塗布される。

次に実施例によつて本発明の対象をさらに詳しく説明する。

5 ml (3.0モル)と一緒にオートクレーブに入れ、60℃において12時間攪拌する。

反応終了後、粘稠な薄黄色の溶液を濃HClを用いてpH7に調整し、回転蒸発器を用いて乾燥させ、次いで無水エタノールに吸収させることによつて無機副生成物を分離除去する。

エタノール性溶液をはげしく攪拌しながら蒸留水中に注ぎ入れ、沈澱物を集め、ハロゲン化物を洗い流し、真空乾燥器中において50℃で乾燥させる。

精製のために生成物を塩化メチル2ℓに溶解し、CaCl<sub>2</sub>によつて乾燥させ、溶液を圧搾ろ過し、濃縮後自然乾燥ないしは真空乾燥器中において50℃で乾燥させる。

得られる透明な、非常に光沢のあるポリマーフィルムを衝撃粉砕機を用いて細かく粉砕する。このようにして得られるキトサン誘導体から次の試験データが得られる。

極限粘度 $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 3.3 \text{ ml/g}$

エチル置換度 $(q) = 2.30$

ヒドロキシプロピル置換度 $(n) = 1.70$

アセチル置換度 $(m) = 0.22$

#### 実施例2

##### N-ヒドロキシプロピルキトサンのO-ブチルアルキル化

実施例1の第一段階で得られるN-ヒドロキシプロピルキトサン50g (0.181モル)を43%のNaOH 80.8 ml、アセトン235 ml並びに1-ブロムブタン248 g  $\cong$  195 ml (1.81モル)と一緒にオートクレーブに入れ、

#### 製造実施例

##### 実施例1

##### 第一段階：キトサンのN-ヒドロキシプロピル化

キトサン $(\eta = 140 \text{ ml/g}$ ; 遊離アミン86%、粒子の大きさ $< 25 \mu\text{m}$ ) 50g (0.31モル)を蒸留水100 mlおよびエタノール100 ml、およびプロピレンオキシド209.08 g  $\cong$  250 ml (3.6モル)と一緒にオートクレーブ中に入れ、100℃において12時間攪拌する。

反応終了後、高粘度の褐色物体をエタノール：水=1：1の混合液で希釈し、残存プロピレンオキシドを除去するために通風下に短時間煮沸し、浄化が必要な場合は回転蒸発器における濃縮操作の前に圧搾ろ過を行なう。

次いで自然乾燥した後、50℃において減圧乾燥を行なう。これによつてヒドロキシプロピルキトサンが理論値の92%の収量で得られる。

##### 反応生成物の試験データ

極限粘度 $[\eta]_{25^\circ\text{C}} = 4.9 \text{ ml/g}$  (酢酸0.2モル/酢酸ナトリウム0.1モル水溶液で測定)

ヒドロキシプロピルの置換度 $(n) = 1.70$

アセチルの置換度 $(m) = 0.22$

##### 第二段階：N-ヒドロキシプロピルキトサンのO-エチルアルキル化

上記の置換反応によつて得られるN-ヒドロキシプロピルキトサン83.1g (0.3モル)を43%のNaOH 40 ml、アセトン400 mlおよび臭化エチル327.0 g  $\cong$  22

90℃において24時間攪拌する。

次いで実施例1の第二段階に記載されている方法に従つて再処理および分離を行なう。

##### キトサン誘導体の試験データ

極限粘度 $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 2.2 \text{ ml/g}$

ブチル置換度 $(q) = 3.54$

ヒドロキシプロピル置換度 $(n) = 1.70$

アセチル置換度 $(m) = 0.22$

#### 実施例3

##### N-ヒドロキシプロピルキトサンのO-ヘキシルアルキル化

実施例1に従つて製造したN-ヒドロキシプロピルキトサン50g (0.181モル)を43%のNaOH 80.8 ml、アセトン235 ml並びに1-クロロヘキサン109.16  $\cong$  95 ml (0.905モル)と一緒にオートクレーブに入れ、90℃において18時間攪拌する。

実施例1に記載と同様の方法に従つて再処理および分離を行なうことによつて、透明で、柔軟性および可撓性を有するキトサン誘導体得られる。

##### キトサン誘導体の試験データ

極限粘度 $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 1.4 \text{ ml/g}$

ヘキシル置換度 $(q) = 1.46$

ヒドロキシプロピル置換度 $(n) = 1.70$

アセチル置換度 $(m) = 0.22$

## 実施例 4

プロピレンオキシドおよびハロゲン化アルキル（塩化エチル）によるキトサンの同時置換

キトサン（ $\eta = 1.40 \text{ ml/g}$ ；遊離アミン86%、粒子の大きさ $< 2.5 \mu\text{m}$ ）20g（0.12モル）を43%のNaOH 32.5mlと混合し、アルカリキトサンの形態において30分間凍結、次いで60分間融解を三回繰返し行なう。

アルカリキトサンを湿潤重量が160～165gになるまで吸引し、これをプロピレンオキシド174.2g（2.10モル）並びに塩化エチル193.6g（2.11モル（3.0モル）と一緒にオートクレーブに入れ、この混合物を35℃において12時間、さらに90℃において12時間攪拌しながら反応させる。反応終了後粘稠な溶液をアセトン-水混合物で希釈し、過剰の未反応アルキル化剤を除去し、濃塩酸を用いてpH 7に調整する。乾燥するまで蒸発濃縮を行ない、続いてアセトンに吸収させることによつて無機塩を分離する。アセトン性溶液をはげしく攪拌しながら蒸留水中に注ぎ入れ、沈降物を集め、ハロゲン化物を洗い流し、真空乾燥器中50℃で乾燥させる。

これによつて得られるキトサン誘導体の試験結果は次の通りである。

極限粘度（ $\eta$ ） $_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 4.4 \text{ ml/g}$

ヒドロキシプロピル置換度（n）= 1.76

エチル置換度（m）= 2.40

ヒドロキシプロピル基およびアルキル基に対する置換度

実施例番号	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
実施例1によるキトサン誘導体	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65
香油	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
シリコンオイル	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
イソプロパノール	57.13	22.13	-	-	57.13	22.13	-	-	12.14	-	12.14	-	12.14
塩化メチレン	-	35.00	-	35.00	-	35.00	-	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
エタノール	-	-	57.13	22.13	-	-	57.13	22.13	-	12.14	-	12.14	-
アセトン	-	-	-	-	-	-	-	-	9.99	9.99	9.99	9.99	9.99
合計	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
噴射剤													
CCl <sub>3</sub> F-CCl <sub>2</sub> F =50:50混合物	40.00	40.00	40.00	40.00	-	-	-	40.00	-	40.00	-	-	-
フロン-アゾタン 80:20混合物	-	-	-	-	40.00	40.00	40.00	-	-	-	40.00	40.00	20.00
CCl <sub>3</sub> F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.00
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルによつて測定した。

## 化粧品実施例

実施例5～17は、エーロゾルヘアースプレーを示す。いずれの場合もすぐれた使用特性を有するヘアースプレーが得られる。すなわち市販のヘアースプレーに比べて毛髪は自然な光沢を示し、乾燥時間が短く、整髪外観が自然である。

実施例18～28は、本発明によるキトサン誘導体と公知の市販のヘアースプレー用樹脂混合物のエーロゾルヘアースプレーに対する適用性を示す。いずれの場合も良好な使用特性を有するヘアースプレーが得られる。すなわち市販のヘアースプレーに比べてブラッシング性がよく、帯電しにくいために整髪しやすい。

実施例29～34は、本発明による化粧品の非エーロゾルヘアースプレーとしての、すなわち噴射剤を含まない理髪用セット剤としての適性を示す。このための試験はセット剤を噴霧ポンプを用いて毛髪に塗布することによつて行つた。いずれの場合も使用の結果毛髪は自然な手触りおよび外観を示し、整髪形態が良好に保持される。

実施例35および36は、本発明による薬剤の毛髪処理剤としての使用例を示す。本発明による毛髪処理剤15mlを頭髮に塗布し、頭髮を分けてカラーに巻く。乾燥後得られる整髪形態は良好に保持される。

実施例18～28：エーロゾルヘアースプレー（樹脂混合）（数値は全て重量%）

実施例番号	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
実施例2によるキトサン誘導体	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
ビニルピロリドン-酢酸ビニル (30:70)共重合体の50% イソプロパノール溶液	0.50	-	-	0.50	0.50	-	-	-	-	-	-
ビニルピロリドン-酢酸ビニル (30:70)共重合体の50% エタノール溶液	-	-	-	-	-	-	1.50	-	-	-	-
酢酸ビニル-クロトン酸(90:10) 共重合体（固形）	-	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
オキサルアクリルミド-アクリル酸-メタ アクリル酸ナトリウム共重合体 (固形) (AMITHOMER <sup>®</sup> ナンゴヤル スター社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
香油	-	-	0.50	-	-	-	-	-	1.50	-	-
シリコンオイル	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
イソプロパノールあるいはエタノール	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
塩化メチレン	56.78	56.78	56.78	21.78	11.78	56.78	56.78	56.78	56.78	21.78	11.78
アセトン	-	-	-	35.00	35.00	-	-	-	-	35.00	35.00
CCl <sub>3</sub> F-CCl <sub>2</sub> F=50:50混合物	-	-	-	-	10.00	-	-	-	-	-	10.00
フロン-アゾタン=80:20混合物	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

実施例29~34:非エーゾルヘルスプレ- (噴射剤を含まないヘルスプレ-) (数値は全て重量%)

実施例番号	29	30	31	32	33	34
実施例1によるキトサン誘導体	3.00	3.00	3.00	-	-	-
実施例4によるキトサン誘導体	-	-	-	2.50	0.50	2.50
ビニルポリド-ン-酢酸ビニル(30:70)	-	-	-	0.50	2.50	0.50
共重合体の50%アルコール溶液	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
シリコンオイル	60.00	-	40.00	60.00	-	40.00
イソプロパノール	-	60.00	-	-	60.00	-
エタノール	-	-	20.00	-	-	20.00
アセトン	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
香油	36.75	36.75	36.75	36.75	36.75	36.75
水	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

実施例35および36:噴射剤

実施例番号	35	36
実施例1によるキトサン誘導体	2.88	1.44
酢酸ビニル-クロトン酸-エチレンオキサイド共重合体の60%イソプロパノール溶液(CAS番号25 609-89-6)	-	4.80
イソプロパノール	2.60	2.60
エタノール	45.00	45.00
香油	0.40	0.40
フタル酸ジエチルエステル	0.20	0.20
水	48.92	45.56
	100.00	100.00

(数値はすべて重量%)

## 国際調査報告

International Application No. PCT/EP 86/00041

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In several classification systems only, indicate only "A" according to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC)	
Int. Cl. <sup>4</sup> : C 08 B 37/08; A 61 K 7/48	
II. FIELDS SEARCHED	
Classification System	Minimum Documentation Searched <sup>1</sup>
Int. Cl. <sup>4</sup>	Classification Symbols
C 08 B 37/00 C 08 L 5/00 A 61 K 7/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>1</sup>	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>2</sup>	
Category <sup>3</sup>	Citation of Document, "1" with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>4</sup>
X	EP-A-0097229 (WELLA) 04 January 1984, see claims
X	Chemical Abstracts, Vol. 98, No. 22, 22 May 1983, abstract 181486 & JP, A-75180602 (NIPPON SODA) 06 November 1982, see abstract
X	Bull. Chem. Soc. of Japan, Vol. 36, No. 3, April 1953: R. Senzuy: "Untersuchungen über Lignin und Zellstoff, II. Eine neue Bestimmungsmethode des Lignins in Holzern und Zellstoffen durch Kolloidtitration", pages 145-153, see page 148, "Versuchsziel"
X	EP-A-0028126 (KUREHA) 08 April 1981, see claims
IV. CERTIFICATION	
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of the International Search Report
14 June 1986 (19.06.86)	01 August 1986 (01.08.86)
International Searching Authority	Signature of Authorised Officer
European Patent Office	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1983)

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00041 (SA 12094)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/07/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0097229	04/01/84	DE-A-3223423	29/12/83
		JP-A-59008701	18/01/84
		US-A-4529283	09/07/85
EP-A-0028126	06/05/81	JP-A-56061401	26/05/81
		US-A-4376199	08/03/83
		CA-A-1170255	03/07/84

For more details about this annex:  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

第1頁の続き

⑨Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

A 61 K 7/11  
C 08 B 37/087306-4C  
6779-4C

- ⑫発明者 レンツ, ハンス・ルーディ ドイツ連邦共和国、デー6100 グルムシュタット、モルトケシュ  
トラッセ 16
- ⑬発明者 コンラッド, オイゲン ドイツ連邦共和国、デー6100 グルムシュタット、メクレンブル  
ガー シュトラッセ 101
- ⑭発明者 ブロイエル, ローター ドイツ連邦共和国、デー6101 グロース・ビーベラウ、モントメ  
イラナー シュトラッセ 19
- ⑮発明者 ホツホ, デイートリツヒ ドイツ連邦共和国、デー6102 ピュングシュタット、リングシュ  
トラッセ 48